

Sebostatic and sebosuppressive cosmetic agents - contg. glycyrrhizin or its salt**Patent Number : DE2626349***International patents classification : A61K-007/06 A61K-031/70 C11D-003/48***• Abstract :**

DE2626349 A New cosmetic agents (esp. for treating hair) contg. wash-active substances and having sebostatic and sebosuppressive activity contain 0.1-10 wt.% glycyrrhizin or a salt and have a pH of 5.0-9.0.

Pref. agents contain 0.5-1.5 wt.% ammonium glycyrrhizinate and have a pH of 6.0-8.0.

The agents significantly reduce the tendency of hair to become greasy again after washing (e.g. the hair does not become greasy again until 5 days after washing, c.f. as little as 2 days after washing with conventional agents).

In an example, a shampoo contains (by wt) 70% sodium laryl ether sulphate, 2% coconut oil fatty acid diethanolamide, 0.1% formalin, 0.5% perfume, 4% NaCl, 22.4% distilled water and 1% ammonium glycyrrhizinate and has a pH of 6.7.

• Publication data :

Patent Family : DE2626349 A 19761222 DW1977-01 *
FR2313913 A 19770211 DW1977-13
AT7604269 A 19771015 DW1977-44

GB1512083 A 19780524 DW1978-21

CA1063029 A 19790925 DW1979-41

CH-618603 A 19800815 DW1980-39

Priority n° : 1975GB-0025237 19750612

Covered countries : 6

Publications count : 6

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (UNIL) UNILEVER NV

• Accession codes :

Accession N° : 1977-00339Y [01]

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D08-B04 E07-A02
Derwent Classes : D21 E19

• Update codes :

Basic update code :1977-01
Equiv. update code :1977-13; 1977-44;
1978-21; 1979-41; 1980-39

THIS PAGE BLANK (USPTO)

51

Int. Cl. 2:

A 61 K 7/06

C 11 D

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 26 26 349 A 1

11

Offenlegungsschrift 26 26 349

21

Aktenzeichen:

P 26 26 349.0

22

Anmeldetag:

11. 6. 76

43

Offenlegungstag:

23. 12. 76

30

Unionspriorität:

32 33 31

12. 6. 75 Großbritannien 25237-75

54

Bezeichnung:

Kosmetisches Mittel, insbesondere Haarbehandlungsmittel

71

Anmelder:

Unilever N.V., Rotterdam (Niederlande)

74

Vertreter:

Lederer, F., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Anw., 8000 München

72

Erfinder:

Körbächer, Klaus, Dipl.-Chem., 2000 Schenefeld

DT 26 26 349 A 1

München, 11. Juni 1976

UNILEVER N.V., Burgemeester s'Jacobplein 1, Rotterdam/Niederlande

Kosmetisches Mittel, insbesondere Haarbehandlungs-
mittel

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kosmetisches Mittel insbesondere ein Haarbehandlungsmittel mit verbesserter sebostatischer oder sebosuppressiver Wirkung.

Bekanntlich stellt die Kopfhautseborrhoe ein wichtiges Problem dar. Die Ursache dieser Kopfhautseborrhoe ist auf eine übermäßige Talgdrüsensekretion zurückzuführen, wodurch nach der Haarwäsche das Haar schnell nachfettet, wodurch es strähnig und ungepflegt erscheint.

Es war daher Aufgabe der Erfindung, ein kosmetisches Mittel, insbesondere ein Haarbehandlungsmittel zu schaffen, wodurch die Nach- oder Rückfettung des Haares signifikant verringert wird.

Diese Aufgabe wurde dadurch gelöst, indem gefunden wurde, dass Haarbehandlungsmittel mit einem pH-Wert innerhalb eines bestimmten Bereiches, die Glycyrrhizin oder dessen Salze enthalten, die Rückfettung der damit behandelten Haare weitgehend verringern. Während beim Behandeln mit üblichen Haarbehandlungsmitteln die Rückfettung oft schon nach zwei Tagen

wieder einsetzt, tritt die Rückfettung nach Behandlung der Haare mit den erfindungsgemässen Mitteln oft je nach Art des verwendeten Glycyrrhizins erst nach 5 Tagen wieder auf. Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein kosmetisches Mittel, insbesondere ein Haarbehandlungsmittel, mit sebostatischer oder sebosuppressiver Wirkung, das einen pH-Wert innerhalb eines bestimmten pH-Bereiches aufweist und einen Gehalt an Glycyrrhizin oder dessen Salzen enthält.

Glycyrrhizin ist an sich bekannt. Es ist das Glykosid von 1 Mol Glycyrrhetinsäure und 2 Mol Glucuronsäure. Gemäss der Erfindung kann Glycyrrhizin als solches verwendet werden, oder in Form von dessen Salzen, wie der Kalium-, Ammonium-, Calciumsalze und anderer löslicher Salze sowie hydrolysiertes K/Ca-Glycyrrhizinate. Das Ammoniumsalz wird für den erfindungsgemässen Zweck bevorzugt.

Die zu verwendende Menge an Glycyrrhizin oder dessen Salzen hängt selbstverständlich von der Reinheit des Produktes ab; im allgemeinen aber wird zwischen 0,1 und 10, vorzugsweise zwischen 0,25 und 5, und ganz besonders zwischen 0,5 und 1,5%, bezogen auf das Gewicht des Haarbehandlungsmittels, verwendet. Der pH-Bereich, innerhalb dessen der pH-Wert des Haarbehandlungsmittels gemäss der Erfindung liegen soll, ist von 5,0 - 9,0 und vorzugsweise von 6,0 - 8,0.

Das erfindungsgemässe Mittel kann in jeder gewünschten Applikationsform hergestellt werden. Es kann z.B. zu einer wässrigen oder wässrig/alkoholischen Lösung als Haarwasser formuliert werden; es kann weiter in Form eines Gels mittels geeigneter Verdickungsmittel angewandt werden, oder in Form

eines Sprays appliziert werden. Weitere Anwendungsformen sind Haarfestiger, Haarkurpräparate, Haarcremen, Haarlotionen usw. Vorzugsweise enthält das Mittel keine Reduziermittel wie in Haardauerwellmitteln üblich, z.B. Thioglykolate oder Cysteinsalze, da diese die Wirkung des Glycyrrhizins nachteilig beeinflussen können.

Ein bevorzugte Ausführungsform ist ein Haarwaschmittel, das neben dem Glycyrrhizin oder dessen Salzen noch eine Waschaktivsubstanz als wesentlichen Bestandteil enthält. Beispiele derartiger Waschaktivsubstanzen sind anionaktive Tenside, wie Alkylarylsulfonate, Alkyl- und Alkylaryläthersulfate, Alkylsulfate, Sarkoside, Fettsäurealkylolamidsulfate, Schwefelsäureester von Monoglyceriden, Peptidfettsäurekondensate, Alkylpolyglykoläthercarbonsäuren, Alkyl- und Alkylätherphosphate, alpha-Olefinsulfonate usw. Kationaktive Tenside können ebenfalls verwendet werden, wie quaternäre Ammoniumverbindungen, sowie Ampholyte wie Betaine und Sulfobetaine, Alkylaminocarbonsäuren, Imidazolinderivate. Nichtionogene Tenside können auch verwendet werden, wie z.B. Fettalkoholpolyglykoläther, Fettsäurepolyglykol-ester, Alkylphenolpolyglykole, oxäthylierte Amide und -Amine. Weiter können auch tertiäre Aminoxyde verwendet werden. Der Gehalt an Waschaktivsubstanz beträgt im allgemeinen von 5 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 10 - 80 Gew.%.

Die erfindungsgemässen Haarreinigungsmittel können noch weitere übliche Zusätze enthalten, wie verdickende Mittel, Schaumverbesserer und Schaumstabilisatoren, Aviviermittel, Antistatika, Mittel zur pH-Einstellung, Trübungs- und Glanzmittel, Lösungsvermittler, Parfüme, Konservierungsmittel, Farb-

stoffe usw. Die bevorzugten Haarreinigungsmittel gemäss der Erfindung sind flüssige, wasserhaltige Zusammensetzungen.

Die vorliegende Erfindung wird an Hand nachstehender Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Folgende flüssige Haarwaschmittel wurden hergestellt:

	Gewichtsprozent	
	A	B
Natriumlauryläthersulfat	70,0	70,0
Kokosölfettsäurediäthanolamid	2,0	2,0
Formalin	0,1	0,1
Parfüm	0,5	0,5
NaCl	3,0	4,0
Destilliertes Wasser	24,38	22,4
Zitronensäure	0,02	-
Ammoniumglycyrrhizinat (100% Aktivsubstanz)	-	1,0
pH-Wert	6,9	6,7

Jedes Haarwaschmittel wurde von 40 Probanden mit sehr fettem Haar einmal angewendet, wonach das Haar über eine Zeitspanne von 12 Tagen beobachtet wurde, ohne dass das Haar in dieser Zeitspanne noch gewaschen wurde. Bei Produkt A wurde schon nach einem Tage eine Rückfettung beobachtet, während bei Produkt B erst nach 6 Tagen eine Rückfettung beobachtet werden konnte.

Beispiel 2

Folgende Haarwaschmittel wurden hergestellt:

Gewichtsprozent

	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K
Natriumlauryl- äthersulfat				70,0						
Kokosfettsäure- diäthanolamid				2,0						
Formalin				0,1						
Parfüm				0,3						
NaCl	0,5	1,5	1,3	0,3	1,5	1,3	4,0	3,0	4,5	4,5
Farbstoffe	0,35	-	-	0,35	-	-	0,35	0,35	0,35	0,35
Destilliertes Wasser	24,45	13,75	14,35	24,35	13,75	12,6	21,04	22,0	19,5	18,65
K/Ca-glycyr- rhizinat (5%ig) (vorhydrolysiert)	-	11,0	11,0	-	-	-	-	-	-	-
K/Ca-glycyr- rhizinat (5%ig) (ungereinigt)	-	-	-	-	11,0	-	-	-	-	-
Ammoniumglycyr- rhizinat (5%ig)	-	-	-	-	-	11,0	-	-	-	-
Ammoniumglycyr- rhizinat (100%ig)	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0	1,0	1,0
Dinatriummono- hydrogenphosphat ($2H_2O$)	-	1,2	0,15	-	1,2	-	1,0	0,3	1,5	1,8
Kaliumhydrogen- phosphat	2,0	0,05	0,8	-	0,05	-	0,06	0,7	-	-
Diammoniummono- hydrogenphosphat	-	-	-	0,3	-	0,2	-	-	-	-
Triammoniumphos- phat	-	-	-	1,6	-	1,8	-	-	-	-
Natriumhydroxyd (10%ig)	0,3	0,1	-	-	0,1	-	0,15	0,25	0,75	1,3
Salzsäure (10%ig)	-	-	-	0,7	-	0,7	-	-	-	-
pH-Wert	6	8	6	8	8	8	7	6	8	9

Obige Shampoos wurden bei jeweils 25 Probanden, die eine stärkere Kopfhaut- und Haardurchfettung zeigten (Alter der Probanden je Gruppe: 24-45 Jahre; Männer : Frauen ca. 50 : 50), getestet. Die Kopfwashversuche wurden so angesetzt, dass möglichst viele Shampoos parallel getestet wurden, um klimatische Einflüsse so weit wie möglich auszuschliessen. Die Behandlung erfolgte so, dass 6 Wochen lang einmal wöchentlich eine Kopfwäsche durchgeführt wurde. Die Anfangsbeurteilung erfolgte vor der Ausgabe der Shampoos durch Personen, die in Beurteilung von Kopfhaut und -haar Erfahrung hatten. Nach Abschluss der 6-wöchigen Behandlung wurde die Rückfettung von Kopfhaut und -haaren 10 Tage lang visuell und manuell beurteilt. Folgende Ergebnisse wurden erhalten.

Rückfettung von Kopfhaut und -haaren nach 6 Wochen
lang 1 x wöchentlich durchgeführter Kopfwäsche

Shampoo	Zahl der Probanden	Zahl der Probanden mit Rückfettung auf den Ausgangswert										Tage nach der letzten Behandl.
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
A	25	9	12	3	1	-	-	-	-	-	-	
B	25	-	3	6	14	2	-	-	-	-	-	
C	25	1	-	14	7	1	-	-	-	-	-	
D	25	4	12	8	1	-	-	-	-	-	-	
E	25	-	-	5	2	10	8	-	-	-	-	
F	25	-	1	3	3	8	8	1	1	-	-	
G	25	-	-	-	1	1	8	12	3	-	-	
H	25	-	-	-	2	3	6	8	4	2	-	
J	25	-	-	-	2	2	4	15	2	-	-	
K	25	-	-	-	2	12	8	3	-	-	-	

Diese Ergebnisse zeigen, dass mit Shampoos A und D, die kein Glycyrrhizinat enthalten, die Rückfettung schon nach 1-2 Tagen wieder auf den Ausgangswert zurückgekehrt war. Bei Shampoos B und C trat dies erst nach 3-4 Tagen ein, und bei Shampoos E-K kam die Rückfettung erst nach 5-7 Tagen auf den Ausgangswert zurück. Die Rückfettung der erfindungsgemässen Mittel wurde somit im Vergleich mit den Placebos A und D weitgehend verringert.

Beim Vergleich zwischen Shampoos H, G, J und K (pH-Werte 6, 7, 8 und 9) zeigte sich, dass Shampoos H, G und J eine vergleichbare Wirkung ausübten, und dass Shampoo K, relativ gesehen, abfällt. Mit Shampoo H erwies sich das Haar überdies als besonders gut frisierbar.

Beispiel 3

Die Shampoos H, G und J des Beispiels 2 wurden gemäss der Methode des Beispiels 2 mit einem Shampoo L verglichen. Dieses Shampoo hatte die gleiche Zusammensetzung, mit dem Unterschied aber, dass es kein $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder NaOH enthielt, und sein pH-Wert auf 4 eingestellt worden war. Der Versuchsperiode betrug zwei Wochen, und es wurde zweimal pro Woche ein Kopfwaschung durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigten, dass mit Shampoo L schon nach zwei Tagen eine Rückfettung bei 5% der Probanden auftrat, nach drei Tagen nochmals bei 5% der Probanden, und nach vier Tagen bei 10% der Probanden. Mit Shampoos H, G, und J trat überhaupt keine Rückfettung bis nach drei Tagen auf; erst nach vier Tagen trat bei bzw. 8, 4 und 8% der Probanden mit Shampoos H, G und J eine Rückfettung auf.

Beispiel 4

Ein Versuch gemäss Beispiel 3 mit drei Shampoos mit pH 8, identisch mit Shampoo J, mit je 0,3, 0,5 und 1% Ammoniumglycyrr-

rhizinat zeigte eine entsprechende relative Wirkungssteigerung.

Beispiel 5

Die Anwendung höherer Mengen Ammoniumglycyrrhizinat in dem Shampoo B des Beispiels I, z.B. 1,5, 2 und 5%, ergibt ähnliche Resultate; bei den höheren Konzentrationen wird das Aussehen der Haare aber kosmetisch weniger attraktiv.

PATENTANSPRÜCHE

- ① Waschaktivsubstanzen enthaltendes kosmetisches Mittel, insbesondere ein Haarbehandlungsmittel mit sebostatischer und sebosuppressiver Wirkung, dadurch gekennzeichnet, dass es von 0,1 - 10 Gew.% Glycyrrhizin oder dessen Salze enthält und ein pH zwischen 5,0 und 9,0 hat.
2. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es von 0,5 - 1,5 Gew.% Ammoniumglycyrrhizinat enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es ein pH zwischen 6,0 und 8,0 hat.